

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : G02B 5/23, 1/04, C09K 9/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29877 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)
---	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08791
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. November 1999
(16.11.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 52 680.6 16. November 1998 (16.11.98) DE
199 02 878.8 25. Januar 1999 (25.01.99) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): OPTISCHE WERKE G. RODENSTOCK [DE/DE]; Isartalstrasse 43, D-80469 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MANN, Claudia [DE/DE]; Volkartstrasse 21, D-80634 München (DE). MELZIG, Manfred [DE/DE]; Sommerstrasse 20, D-82234 Wessling (DE). WEIGAND, Udo [DE/DE]; Menzingerstrasse 21, D-80638 München (DE).

(74) Anwalt: MÜLLER-BORÉ & PARTNER; Grafinger Strasse 2, D-81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: NEUTRAL-COLORED GRAY PHOTOCHROMIC PLASTIC OBJECT

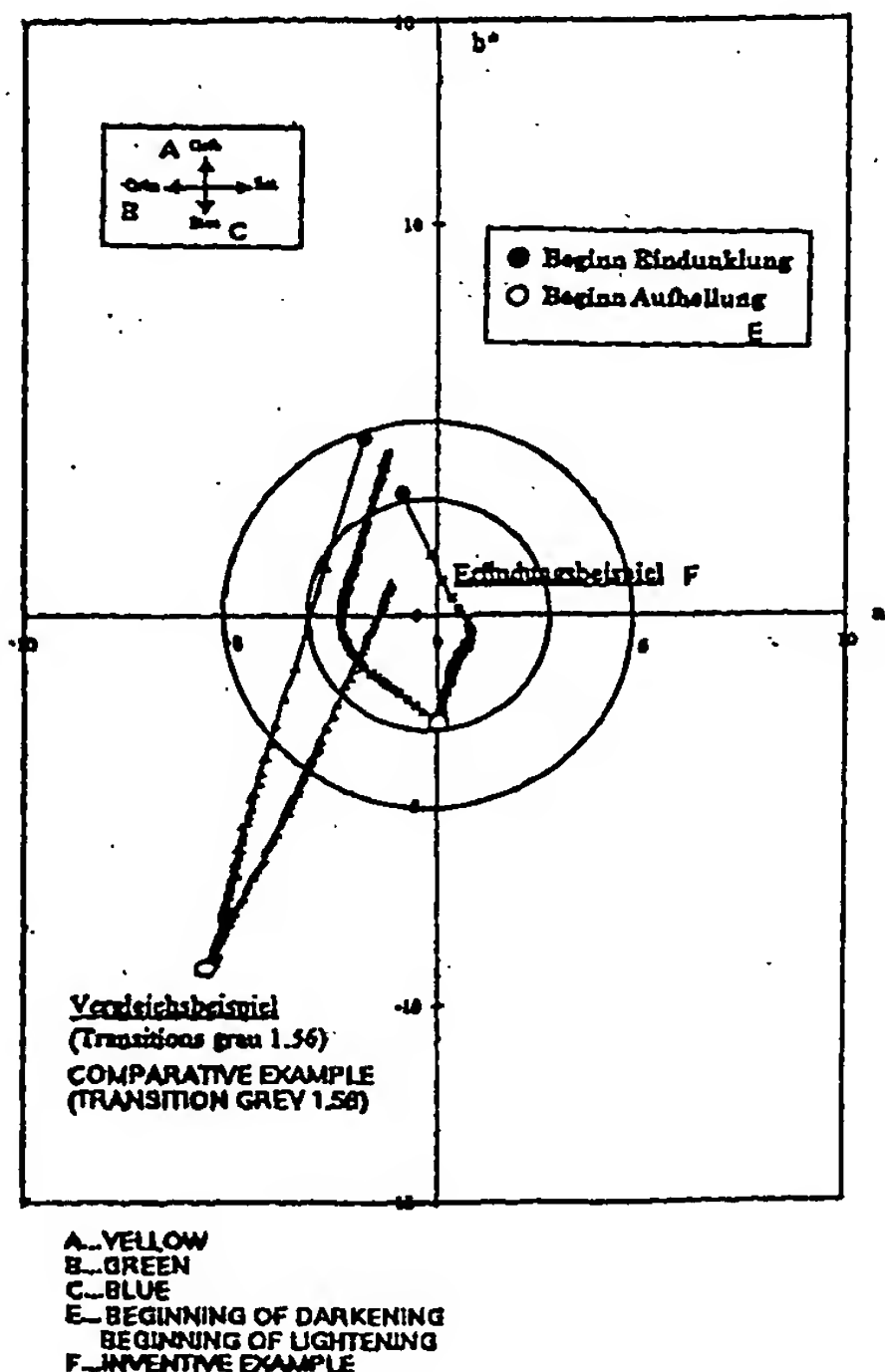
(54) Bezeichnung: NEUTRALFARBENER GRAUER PHOTOCHROMER KUNSTSTOFFGEGENSTAND

(57) Abstract

The present invention relates to a neutral-colored gray photochromic plastic object that remains neutral-colored or gray during lightening or darkening of luminosity. The inventive plastic object can be used more particularly as a neutral-colored photochromic spectacle glass.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neutralfarbenen grauen photochromen Kunststoffgegenstand, der sowohl während der Eindunkelung als auch während der Aufhellung nahezu völlig farbneutral bzw. grau bleibt. Der erfindungsgemäße Kunststoffgegenstand kann insbesondere als neutralfarbenes graues photochromes Brillenglas verwendet werden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Neutralfarbener grauer photochromer Kunststoffgegenstand"

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neutralfarbenen grauen photochromen Kunststoffgegenstand, der sowohl während der Eindunkelung als auch während der Aufhellung nahezu völlig farbneutral bzw. grau bleibt. Der erfindungsgemäße Kunststoffgegenstand kann insbesondere als neutralfarbenes graues photochromes Brillenglas verwendet werden.

Photochrome Kunststoffprodukte, insbesondere Brillengläser, sind seit den 80er Jahren auf dem Markt. Die ersten Gläser, die größere Verbreitung fanden, z.B. Rodenstock Perfalit Colormatic (seit 1986) oder das von Transitions Optical Inc. (seit 1990) eingefärbte, von mehreren Glasherstellern angebotene Transitions Glas, enthielten nur Spirooxazine als photochrome Farbstoffe, welche in blauen Farbtönen eindunkelten. Bei mittlerer Anregung ergab dies zusammen mit der bräunlichen Vorfärbung des Glases eine annähernd graue Farbe. Spätere Produkte, wie das "graue" Transitions Plus-Glas (seit 1992), oder die braunen Gläser Transitions Eurobraun und Hoya Sunbrown (seit 1994) oder das Rodenstock-Glas Perfalit Colormatic neu (seit 1995) enthielten bereits Pyrane neben Spirooxazinen und/oder Fulgiden. Die derzeit im Handel erhältlichen Produkte, wie das Glas Transitions III, verwenden bevorzugt Pyrane, speziell Naphthopyrane und von diesen abgeleitete größere Ringsysteme. Die Transitions III Produkte mit dem Brechungsindex 1,56 finden ihre Grundlage dabei in US 5,753,146.

Für die objektive Charakterisierung der Farbe wurden verschiedene Farbsysteme entwickelt und definiert. Das weitestverbreitete und für Brillengläser am besten geeignete Farbsystem ist das $L^*a^*b^*$ - oder CIELAB-Farbsystem (1976), in dem die Helligkeit (L^*) und die Farbe (a^* , b^*) durch einen Punkt innerhalb einer Kugel dargestellt werden können. Ein photochromes Glas kann während seiner Eindunkelung und Aufhellung durch eine fortlaufende Punkteschar, d.h. eine Kurve im dreidimensionalen Raum, beschrieben werden. Für die Bewertung der Trans-

missionsfarbe eines Brillenglases ist die Projektion dieser Kurve auf die Zentral-ebene entscheidend, d.h. nur die a^* - und b^* -Werte. Das System ist dabei gleichabständig, d.h. daß gleichen Farbabständen im System auch gleiche visuelle Farbunterschiede entsprechen.

5

In diesem Farbraum stellt ein Glas, das sich während des Eindunkelungs- und Aufhellzyklus bzgl. a^* und b^* im Nullpunkt befindet, das sich also nur entlang der L^* -Achse bewegt, den Idealfall eines neutralfarbenen Glases dar. Es durchläuft theoretisch von weiß (= farblos, da ein Glas, insbesondere ein Brillenglas, in Transmission und nicht in Reflexion betrachtet wird) alle Graustufen bis zu schwarz, d.h. bis zu völliger Undurchlässigkeit. Es handelt sich dann in allen Fällen um ein farbloses bzw. graues Glas. Dieser mathematische Zielwert ist - wie die Endpunkte - in der Realität nicht absolut erreichbar, d.h. kleine Abweichungen vom Nullpunkt in der a^*b^* -Ebene sind unvermeidbar.

10

15

US 5,753,146 betrifft Zusammensetzungen, die mindestens zwei photochrome Naphthopyran-Verbindungen umfassen, die am Kohlenstoffatom, welches dem Sauerstoffatom des Pyranrings benachbart ist, frei sind von aminosubstituierten Arylgruppen. Diese Zusammensetzungen sollen, wenn sie in einen entsprechenden Träger eingebracht worden sind und ultravioletter Sonnenstrahlung ausgesetzt werden, im Aktivierungszustand eine graue oder braune Neutralfarbe aufweisen, die in den a^* - und b^* -Bereichen von +10 bis -10 des CIELAB-Farbsystems enthalten ist. Messungen der in US 5,753,146 als Stand der Technik beschriebenen Gläser haben ergeben, daß deren Farbort im eingedunkelten Zustand bei $a^* \approx +8$ und $b^* \approx +4$ liegt. In der Aufhellungsphase werden sogar Werte von $a^* \approx +12$ und $b^* \approx +14$ erreicht. Für die Buntheit C^* , die als Wurzel der Summe der Quadrate von a^* und b^* definiert ist und die Abweichung vom idealen Graupunkt kennzeichnet, ergeben sich im eingedunkelten Zustand Werte von $C^* \approx 9,0$, im Extremfall von bis zu $C^* \approx 18,8$. Insofern kann hier nicht mehr von einem farbneutralen Glas gesprochen werden, vielmehr führt die starke Farbverschiebung während der Eindunkelung und Aufhellung zu einem Effekt, der als "Chamäleoneffekt" bezeichnet wird. Die in US 5,753,146 beschriebenen, photochromen "grauen" Gläser sowie auch sonstige im Stand der

20

25

30

Technik verfügbaren Gläser bewegen sich in der Eindunkelung und Aufhellung somit weit entfernt vom Nullpunkt. Zwar konnte durch die in US 5,753,146 beschriebenen Maßnahmen der Farbort entsprechender Gläser auf kleinere Werte eingeschränkt werden. Der C^* -Wert wurde mit 9,26 halbiert, nahezu der gesamte Farbverlauf findet aber im grünblauen Farbquadranten statt. Der weiterhin hohe Buntheitswert sowie der blau dominierte Farbverlauf sind insoweit vom Idealfall eines neutralfarbenen grauen Glases noch weit entfernt. Für die im Stand der Technik bekannten Gläser, insbesondere auch für die in US 5,753,146 beschriebenen, ist daher noch ein starker Farbverlauf während der Eindunkelung und Aufhellung kennzeichnend.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, einen farbneutralen grauen photochromen Kunststoffgegenstand bereitzustellen, der sowohl während der Eindunkelung als auch während der Aufhellung nahezu völlig farbneutral, d.h. grau bleibt.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst. Insbesondere wird ein farbneutraler bzw. grauer photochromer Kunststoffgegenstand bereitgestellt, der darin eingebracht mindestens zwei unterschiedliche photochrome Farbzentren aus der Klasse der Benzopyrane und höherer, davon abgeleiteter annellierter Ringsysteme umfaßt, wobei der Gegenstand sich dadurch auszeichnet, daß er während einer 15-minütigen Belichtung mit 50 klux bei 23°C gemäß prEN 8980 und einer 15-minütigen Aufhellung im Dunkeln nur Farborte durchläuft, deren Buntheit $C^* < 8$, vorzugsweise $C^* < 6$, mehr bevorzugt $C^* < 5$, ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der Farbort des Kunststoffgegenstands nach einer 15-minütigen Belichtung mit 50 klux bei 23°C gemäß prEN 8980 einen C^* -Wert < 5 , vorzugsweise $C^* < 4$, mehr bevorzugt $C^* < 3$, auf.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die spektrale Transmission des erfindungsgemäßen Gegenstands im Bereich von 400 bis 650

nm im eingedunkelten Zustand nach 15-minütiger Belichtung mit 50 klux bei 23°C gemäß prEN 8980 vorzugsweise unter 25%, mehr bevorzugt unter 20%. Die spektrale Transmission des erfindungsgemäßen Gegenstands bei 700 nm im eingedunkelten Zustand nach 15-minütiger Belichtung mit 50 klux bei 23°C gemäß prEN 8980 liegt vorzugsweise unter 50%.

Wichtig ist eine möglichst konstante Transmission im Zentralbereich des Sichtbaren. So sollte die spektrale Transmissionsdifferenz im Bereich von 415 bis 640 nm im eingedunkelten Zustand nach 15-minütiger Belichtung mit 50 klux bei 23°C gemäß prEN 8980 beispielsweise unter 10%, mehr bevorzugt unter 8% liegen.

In einer weiteren Ausführungsform liegt die spektrale Transmission nach V_λ im völlig deaktivierten Zustand bei 2 mm Materialstärke ohne Entspiegelung vorzugsweise über 80%. Photochrome Gläser sind Allroundgläser, im Idealfall sollten sie sowohl ein farbloses Glas, wie ein Sonnenschutzglas ersetzen. Daraus resultiert die Forderung nach einer möglichst hohen Transmission ohne Lichtanregung, wie z.B. nachts. Der vorgenannte Wert ermöglicht mit Entspiegelung Transmissionswerte nahe bzw. um 90%.

Der erfindungsgemäße Kunststoffgegenstand kann als ein optisches Element, wie eine Linse, deren Brechwert, gemessen mit der Na-d-Linie zwischen 1,49 und 1,76 liegt, verwendet werden. Insbesondere findet der erfindungsgemäße Kunststoffgegenstand als Brillenglas Verwendung.

Fig. 1 zeigt die Absorption im sichtbaren Spektralbereich eines typischen erfindungsgemäßen Beispiels nach 15-minütiger Eindunkelung mit 50 klux bei 23°C gemäß dem in prEN 8980 beschriebenen Messverfahren.

Fig. 2 zeigt den Farbortverlauf im a^*-b^* -Farbraum des CIELAB-Systems für ein typisches erfindungsgemäßes Beispiel im Vergleich zu dem Farbortverlauf des Beispiels 4 von US 5,753,146 (entspricht dem Glas Transition grau 1,56) während einer 15-minütigen Belichtung mit 50 klux gemäß prEN 8980 und einer 15-

minütigen Aufhellung im Dunkeln bei 23°C.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zum ersten Mal ein photochromer Kunststoffgegenstand bereitgestellt, der sowohl während der Eindunkelung als auch während der Aufhellung nahezu völlig farbneutral, d.h. tatsächlich durchgehend grau bleibt. Die vorliegende Erfindung basiert auf der Berücksichtigung spezifischer Auswahlparameter hinsichtlich der in einem photochromen Kunststoffglas zu verwendenden, photochromen Farbstoffe.

Ein erfindungsgemäßer neutralfarbener grauer photochromer Kunststoffgegenstand weist beispielsweise die in Fig. 1 wiedergegebene spektrale Absorption im sichtbaren Spektralbereich nach 15-minütiger Eindunkelung mit 50 klux bei 23°C gemäß dem in prEN 8980 beschriebenen Messverfahren auf. Im Bereich von 420 bis 620 nm liegt die spektrale Transmissionsdifferenz unter 10%, diese Bedingung wird mit einer Toleranz der Grenzen von ± 10 nm auch während der Eindunkelung und der ersten 15 Minuten der Aufhellung eingehalten. Falls eine geringere Absorption im roten Spektralbereich gewünscht oder akzeptiert wird, läßt sich der neutralfarbene Eindruck beispielsweise auch mit einem bis 600 nm reduzierten Bereich erreichen.

Der Farbort eines photochromen Kunststoffglases, das mehr als einen photochromen Farbstoff enthält, hängt auch von der spektralen Zusammensetzung des Anregungslichts ab. Dies gilt nicht nur in der Anregungsphase (direktes Sonnenlicht oder Streulicht), sondern auch in der Aufhellphase für das Restlicht. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird im folgenden dabei auf einen Standard zurückgegriffen, der von allen Eventualitäten am Messort, wie Jahres- und Tageszeit, geographische Breitenlage, Höhenlage, Wetter- und Klimabedingungen etc. unabhängig ist. Mit dem in prEN 8980 beschriebenen Sonnensimulator ist bei verschiedenen Temperaturen und Belichtungsstärken eine natürlichen Bedingungen nahekommende Belichtung möglich. Die Analyse des Durchgangslichts mittels Diodenarray und EDV - wie im technischen Teil der prEN 8980 näher beschrieben - erlaubt dabei eine Bestimmung der Transmission und des Farbortes alle 3 Sekunden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde der Farbverlauf

über 15 Minuten Eindunkelung mit 50 klux und nachfolgend 15 Minuten Aufhellung im Dunkeln bei einer Standardtemperatur von 23°C beobachtet.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein farbneutraler grauer photochromer Kunststoffgegenstand ein solcher, dessen Farbort sich während der beschriebenen Eindunkelung und Aufhellung ständig nahe am Nullpunkt befindet. Hierbei werden bevorzugt alle 4 Quadranten des CIELAB-Farbsystems durchlaufen. Dies kann mit oder gegen den Uhrzeigersinn erfolgen oder in einer Schlaufenbewegung (Form einer Acht). Da der Ausgangspunkt meist erst durch spezielle Maßnahmen (z.B. Ausheizen) und bei 23°C nicht innerhalb von 15 Minuten Aufhellung wieder erreicht wird, ist der Farbortzug üblicherweise nicht geschlossen. Der Idealfall eines um den Nullpunkt konzentrischen Kreises ist exakt nicht erreichbar, vielmehr ist die Form der Farbortbewegung meist ellipsoid, viereckig oder rautenförmig. Wichtig für die neutralgraue Farbe ist der C*-Wert. Der farbneutrale graue photochrome Kunststoffgegenstand gemäß der vorliegenden Erfindung weist einen C*-Wert auf, der zu keinem Zeitpunkt des beschriebenen Zyklus den Wert 8 überschreitet. Vorzugsweise weist der farbneutrale graue photochrome Kunststoffgegenstand gemäß der vorliegenden Erfindung einen C*-Wert von $C^* < 6$, mehr bevorzugt $C^* < 5$ auf.

Von besonderer Bedeutung ist für den Brillenträger der Farbort im voll eingedunkelten Zustand nach 15 Minuten Belichtung. Dieser wird anders als die Farborte während der Eindunkelung und Aufhellung quasistationär, d.h. über einen längeren Zeitraum, erlebt. Gemäß der vorliegenden Erfindung weist der farbneutrale graue photochrome Kunststoffgegenstand einen Farbort nach einer 15-minütigen Belichtung mit 50 klux bei 23°C gemäß prEN 8980 mit einem C*-Wert < 5 , vorzugsweise mit $C^* < 4$, besonders bevorzugt mit $C^* < 3$ auf.

Es ist allgemein bekannt, daß ein neutraler Farbton bei der additiven Mischung durch die Mischung von mindestens zwei Farben entsteht. Bei nur zwei Farben sollten diese annähernd komplementär sein, d.h. die Absorptionen der photochromen Farbstoffe bzw. deren Maxima im sichtbaren Spektralbereich müssen in der UCS-Farbtabelle der CIE 1976 für 2°-Normalbeobachter durch eine durch

das "Weissfeld" gehende Gerade verbunden werden können. Damit ergibt sich bei nur zwei Farbstoffen, daß das Absorptionsmaximum des einen Farbstoffs unterhalb etwa 495 nm, das des anderen oberhalb etwa 570 nm liegen sollte. Als Differenz der Absorptionsmaxima möglicher Kombinationen ergeben sich so

5 Werte von ca. 100 bis 130 nm.

Entscheidend für den wahren Farbort farbneutraler grauer Gläser ist jedoch nicht allein die Lage des Absorptionsmaximums, sondern die Bandenform der Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Pyrane weisen im Gegensatz zu Oxazinen

10 eine sehr breite "weiche" strukturlose längstwellige Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich auf. Zudem besitzen verschiedene Pyrane, beispielsweise die in WO 98/28289 beschriebenen, zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich, wobei die kürzerwellige nahezu die gleiche Intensität wie die längerwellige besitzen kann. Diese Verbindungen werden vorzugsweise dann

15 eingesetzt, wenn der zweite Farbstoff eine deutliche Absorption auch noch im sehr langwelligen sichtbaren Spektralbereich um 700 nm aufweisen soll. Wird eine derart breite Absorption gewünscht, werden bevorzugt drei oder mehr photochrome Verbindungen eingesetzt.

Um bei photochromen Kunststoffgläsern zu vermeiden, daß sie unter verschiedenen Belichtungsbedingungen, z.B. frühmorgens oder spätnachmittags gegenüber der Mittagssonne, unterschiedliche Farben zeigen, ist die UV-Absorption von ausschlaggebender Bedeutung. Mit UV ist hierbei nicht allein der reine UV-Bereich bis 380 nm, sondern auch das sehr kurzwellige sichtbare Licht bis etwa

20 400 nm gemeint. Dabei ist weniger die Lage des UV-Maximums als vielmehr die Form der UV-Absorptionsbanden entscheidend. Die Farbstoffe müssen in ihrer Absorption und Konzentration derart ausgewählt werden, daß nicht ein Farbstoff allein mehr als 60% der Intensität des Anregungslichts oberhalb von 380 nm beansprucht.

30 Weist ein Farbstoff mehrere nahezu gleich intensive Absorptionsbanden im Sichtbaren auf, die den Wellenlängenbereich von 420 bis 580 nm sicher abdecken, so ist bereits mit einem photochromen Farbstoff ein neutralfarbenes Glas

möglich. Dieses hat zusätzlich den Vorteil, daß sämtliche, eine neutrale Farbe während der Eindunkelung und Aufhellung beeinträchtigenden Faktoren, wie unterschiedliche Eindunkelungs- und Aufhellgeschwindigkeit, ausgeschlossen sind. Die Farbe wird in diesem Fall auch nicht durch die Temperatur (keine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit) oder die spektrale Zusammensetzung des Anregungslicht (keine unterschiedlichen Anregungsspektren) beeinflusst.

Prinzipiell können photochrome Kunststoffgläser auf drei unterschiedlichen Wegen hergestellt werden. Zum einen können die photochromen Farbstoffe homogen in der Masse des Kunststoffglases verteilt werden. Alternativ können sie (meist nur konvexseitig) in die Oberfläche des Kunststoffglases unter Anwendung von Wärme durch Diffusion eingebracht werden. Ferner können sie in einer Schicht auf dem Kunststoffglas aufgebracht werden. Für die erstere und letztere Herstellungsart können nach den individuellen Daten der einzelnen photochromen Farbstoffe Konzentrationsangaben bestimmt werden, bei diffusionsgefärbten Gläsern sind weitere Kennzahlen notwendig. Hier ist neben den Farbstoffen auch die speziell verwendete Kunststoffmatrix, die Diffusionsgeschwindigkeit und die Eindringtiefe der Farbstoffe darin entscheidend. Des weiteren sind Färbezeit, Färbetemperatur, die Art des verwendeten Zwischenträgers (Lack), ja selbst die Polymerisationsbedingungen des Kunststoffglases von Bedeutung.

Die ideale Lösung zur Bereitstellung eines neutralfarbenen grauen photochromen Kunststoffgegenstands wäre, wie bereits oben beschrieben, ein einziger photochromer Farbstoff mit den entsprechenden Absorptionseigenschaften. Neben den vorgenannten Vorteilen wären auch alle im weiteren genannten Probleme und Maßnahmen zur Abstimmung der Farbstoffe hinfällig. Derzeit ist jedoch kein einzelner photochromer Farbstoff mit nur einem Farbzentrum bekannt, der diese Eigenschaft auch nur annähernd besitzt. Insofern sind derzeit immer mindestens zwei photochrome Farbzentren notwendig. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird jedoch in Betracht gezogen, daß die mindestens zwei Farbzentren in einem einzigen Molekül vorliegen können, in welchem diese Farbzentren beispielsweise über Spacergruppen, wie z.B. Alkylketten, kovalent miteinander verknüpft sind, wie z.B. in DE 44 20 378 beschrieben.

Nach der Lehre in US 5,753,146 ist ein Glas, das mit zwei Pyranen gefärbt ist, die ähnliche Absorptionsmaxima im UV-Bereich, Sättigungsabsorptionen, Eindunkelungs- und Aufhellgeschwindigkeiten aufweisen und im sichtbaren Spektralbereich ihr längstwelliges Absorptionsmaximum bei 425 nm bzw. 540 nm haben, ein besonders bevorzugtes Beispiel. Wie bereits zuvor ausgeführt, ist ein solches Glas jedoch nie grau oder braun, sondern rot bis rotviolett. Völlig unbeachtet bleibt in US 5,753,146, daß sich gerade Pyrane mit $\lambda_{\max} > 525$ nm oft durch zwei oder mehr Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich auszeichnen. Diese müssen berücksichtigt werden, wenn deren Intensität mehr als ca. 50% der Hauptbande beträgt. Des weiteren ist nicht allein die Lage, sondern auch die Form bzw. Breite der Absorptionsbande(n) von eminenter Bedeutung. In US 5,753,146 werden die Einzelfarbstoffe und die Mischungen in unterschiedliche Kunststoffe und nach unterschiedlichen Färbeverfahren eingebracht. Dies ist wenig sinnvoll, da photochrome Farbstoffe, besonders in der polaren offenen Form, Solvatochromieeffekte zeigen. Damit ist λ_{\max} von der verwendeten Kunststoffmatrix abhängig. Dies gilt auch für die Lichtempfindlichkeit und die Sättigungsabsorption, vor allem aber für die Aufhellgeschwindigkeit.

Daher sind zur Herstellung des erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstands die heranzuziehenden Einzelfarbstoffe in dem Kunststoff zu testen, in dem später die Mischung eingesetzt werden soll. Im Falle der Diffusionseinbringung wird derart verfahren, daß alle Färbeparameter auch dem später in der Herstellung verwendeten Prozeß entsprechen. Zunächst sind bezüglich der heranzuziehenden Einzelfarbstoffe volle UV-VIS-Spektren im Bereich von 300 bis 780 nm in Absorption (Extinktion) aufzunehmen, im unbelichteten wie im belichteten Zustand nach 15-minütiger Belichtung bei 23°C. Durch Differenzbildung kann daraus die spektrale ΔOD -Kurve erstellt ($OD = \text{optical density}$) werden. Die Konzentration der Farbstoffe in den Probekörpern kann dann derart eingestellt werden, daß annähernd gleiche ΔOD -Werte in λ_{\max} VIS erzielt werden.

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstands ist dann die Selektion nach dem spektralen Absorptionsverhalten im UV-Bereich vorzunehmen. Hierbei ist, wie bereits zuvor erwähnt, nicht allein λ_{\max} UV, sondern die

gesamte UV-Absorption entscheidend. Zunächst wird dabei die Absorption (Extinktion) im unbelichteten Zustand bewertet. Da einige der in Frage kommenden photochromen Farbstoffe noch deutlich über die UV-Grenze hinaus absorbieren, die gemeinhin bei 380 nm angesetzt wird, ist hier unter UV-Bereich der Wellenlängenbereich ≤ 410 nm zu verstehen, in welchem die spektrale Hell-empfindlichkeit des durchschnittlichen menschlichen Auges noch unter etwa 0,1% des Maximalwertes beträgt. Anschließend wird die Absorptionsfunktion mit der spektralen Verteilung der Sonnenstrahlung $E_{sa}(\lambda)$ gefaltet, wenn der Einsatz des photochromen Kunststoffgegenstandes unter natürlichem Sonnenlicht die hauptsächliche Anwendung darstellt. Hierzu können die Werte aus "proposed standard solar-radiation curves for engineering use", J. Franklin Inst. 230 (1940), herangezogen werden. Für andere Anwendungszwecke ist die spektrale Verteilung der Strahlung der jeweiligen Anregungslichtquelle zu verwenden. Zur gemeinsamen Verwendung werden nur solche Farbstoffe ausgewählt, deren derart bewertete Absorptionsintegrale sich voneinander um nicht mehr als den Faktor 2 unterscheiden. Dies wird dann in gleicher Weise für die UV-Absorption (Extinktion) im belichteten Zustand wiederholt.

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstands wird dann das Absorptionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich herangezogen. Für jeden Farbstoff kann der Absorptionsbereich bestimmt werden, in welchem die Absorption ΔOD mind. 80% des λ_{max} VIS-Wertes beträgt. Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstands werden die Farbstoffe derart ausgewählt, daß die Absorptionsbereiche den Spektralbereich von 420 bis 600 nm so abdecken, daß die Differenzen und/oder Überlappungen an den Grenzen ≤ 10 nm betragen. Insoweit zwei oder mehr Farbstoffe verwendet werden, sind bei Farbstoffen, deren λ_{max} VIS-Differenz < 50 nm beträgt, rechnerisch Absorptionshüllkurven zu bilden. Diese können wie die Absorptionskurven der Einzelfarbstoffe behandelt werden.

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstands ist die Sättigungsabsorption nicht von der hervorgehobenen Bedeutung, wie in US 5,753,146 beschrieben, da sie auch über die Konzentration des Farbstoffs in der

Mischung eingestellt werden kann. Zudem ist sie eine Funktion der Aufhellgeschwindigkeit, d.h. langsamer aufhellende photochrome Farbstoffe haben immer höhere ΔOD -Werte in der Sättigung als schneller aufhellende Farbstoffe verwandter Struktur. Da ineffiziente photochrome Farbstoffe nicht wirtschaftlich eingesetzt werden können, unterscheiden sich im Handel verfügbare Farbstoffe in $\Delta OD_{\text{Sätt.}}$ nur etwa um den Faktor 2 maximal, wie auch die Tabelle 1 in US-5,753,146 zeigt. Da die Absorption nach dem Lambert-Beer-Gesetz eine Exponentialfunktion zur Konzentration ist, kann dies bereits mit kleinen Konzentrationsvariationen erreicht werden (zumindest solange man sich noch im annähernd linearen Bereich bewegt).

Hiermit lassen sich die Bedingungen des neutralen Farbeindrucks im voll eingedunkelten Zustand erfüllen, der - wie zuvor erwähnt - für den Brillenträger von besonderer Bedeutung ist, da er quasistationär, d.h. über einen längeren Zeitraum, erlebt wird. Für die Neutralität des Farborts während des gesamten Eindunkelungs- und Aufhellungsvorgangs sind im Rahmen der Herstellung eines erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstands noch weitere Parameter zu berücksichtigen, wie insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit der Farbstoffe beim Eindunkeln. Die Eindunkelung über die Zeit ist keine lineare Funktion. Derzeit verfügbare photochrome Kunststoffbrillengläser erreichen unter den genannten Meßbedingungen bei 23°C nach 1 Minute etwa 60 bis 76% der maximalen Eindunkelung nach 15-minütiger Belichtung (gerechnet in ΔOD). Der 50%Wert wird bereits nach 17 bis 40 s erreicht. Eine Bewertung der Absorption nach 5 s und eine Hochrechnung auf den Wert für eine Minute, wie in US 5,753,146 vorgeschlagen, ergibt diesbezüglich jedoch ein unkorrektes Bild. Nach dieser Zeit werden gerade erst 15 bis 25% des Endwertes erreicht. "Senkrechtstarter" unter den Farbstoffen, die nach 10 s vom Rest eingeholt werden und auf den Farbeindruck demgemäß keinen dominanten Einfluß haben können, werden somit überbewertet. Absolutwerte sind auch bei dieser Kenngröße wenig sinnvoll, es kommt vielmehr auf die gegenseitige Relation an. Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstands kann derart vorgegangen werden, daß die Zeit bewertet wird, in welcher der in Frage kommende photochrome Farbstoff 50% des Endwertes erreicht. Der schneller (am schnellsten) eindunkelnde

Farbstoff sollte den langsamer (am langsamsten) eindunkelnden Farbstoff dabei um nicht mehr als etwa 30% unterbieten.

5 Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Kunststoffgegenstands ist die Übereinstimmung der Aufhellzeiten eminent wichtig. Die Aufhell- bzw. Halbwertszeit ist diejenige Zeit, welche der Farbstoff im Kunststoffgegenstand bei 23°C benötigt, um die halbe Absorptionsdifferenz zwischen unbelichtetem Zustand und dem Zustand nach 15-minütiger Belichtung wieder zu erreichen. Um den neutralen Farbeindruck über eine 15-minütige Aufhellphase zu erhalten, sollte der relative Unterschied 25% nicht überschreiten. Im Gegensatz zur Lehre in US-5,753,146 ist der Absolutwert bzw. die Absolutdifferenz für die Neutralität der Farbe bedeutungslos, vielmehr bestimmt der beabsichtigte Einsatzzweck des Kunststoffgegenstandes den Rahmen für den Absolutwert der Aufhellgeschwindigkeit.

15 Da dem Fachmann keine unbegrenzte Auswahl an photochromen Farbstoffen zur Verfügung steht, ist der eingangs im Stand der Technik beschriebene Idealfall, d.h. ein absolut neutrales Glas, dessen Farbort sich während des Eindunkelungs- und Aufhellzyklus bzgl. a^* und b^* immer im Nullpunkt befindet und nur entlang der L^* -Achse bewegt, nur theoretisch erreichbar, jedoch führt die hier beschriebene Vorgehensweise zur Herstellung eines Kunststoffgegenstands gemäß der vorliegenden Erfindung, der sich diesem Idealfall zum ersten Mal weitgehend annähert, d.h. zu einem tatsächlich neutralfarbenen grauen Kunststoffgegenstand bzw. Kunststoffglas.

25 Es ist möglich, den Farbort im voll eingedunkelten Zustand in den Nullpunkt des a^*b^* -Koordinatensystems zu legen, für die anderen Farborte ist jedoch eine Abweichung nicht zu umgehen. Solche Abweichungen sind jedoch unschädlich bzw. werden selbst vom farbgeübten Brillenträger nicht mehr als Farbabweichungen empfunden, wenn die Buntheit C^* bzw. Buntheitsdifferenz ΔC^* etwa 1 oder darunter beträgt. Dies ist insofern verständlich, als die Farbzustände nacheinander und nicht nebeneinander gesehen werden.

30 In Fig. 2 ist der Farbortverlauf im a^*b^* -Farbraum des CIELAB-Systems für ein

typisches erfindungsgemäßes Beispiel (massegefärbt im Kunststoffmaterial TS-150 von Tokuyama) und für das Beispiel 4 von US 5,753,146 als repräsentatives Vergleichsbeispiel (oberflächengefärbt in CR-407 von PPG) während einer 15-minütigen Belichtung mit 50 klux gemäß prEN 8980 und einer 15-minütigen Aufhellung im Dunkeln bei 23°C dargestellt.

Die Buntheit C^* des Vergleichsbeispiels beträgt im voll eingedunkelten Zustand 10,5, wohingegen der Wert des erfindungsgemäßen Beispiels $C^* < 3$ beträgt. Dabei wird zudem während der Eindunkelung und Aufhellung zu keinem Zeitpunkt ein C^* -Wert von 5 überschritten.

Im folgenden wird die Vorgehensweise zur Herstellung eines erfindungsgemäßen neutralfarbenen grauen photochromen Kunststoffgegenstands detaillierter erläutert.

Hinsichtlich der Herstellung der Proben und der Meßapparatur wird dabei auf PCT-DE 98/02820 verwiesen.

Als Träger bzw. Matrix für die einzusetzenden bzw. verwendbaren photochromen Farbstoffe enthält der erfindungsgemäße Kunststoffgegenstand ein oder mehrere Kunststoffmaterialien. Die verwendeten Kunststoffmaterialien können die im Stand der Technik üblicherweise, insbesondere für ophthalmische Zwecke verwendbaren Kunststoffe sein. Beispielsweise kann das Kunststoffmaterial aus Poly(C_1 - C_{12} -alkyl)methacrylaten, Polyoxyalkylenmethacrylaten, Polyalkoxyphenolmethacrylaten, Celluloseacetat, Celluloseetriacetat, Celluloseacetatpropionat, Celluloseacetatbutyrat, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polycarbonaten, Polyestern, Polyurethanen, Polyethylenterephthalat, Polystyrol, Poly- α -methylstyrol, Polyvinylbutyrat, Copoly(styrol-methylmethacrylat), Copoly(styrolacrylnitril) und Polymeren aus Bestandteilen der Gruppe, bestehend aus Polyol(allylcarbonat)monomeren, polyfunktionalen Acrylat-, Methacrylat- oder Diethylenglykoldimethacrylatmonomeren, ethoxylierten Bisphenol-A-dimethacrylatmonomeren, Diisopropenylbenzolmonomeren, Ethylenglykolbismethacrylatmonomeren, Poly(ethylenglykol)bismethacrylatmonomeren,

ethoxylierten Phenolmethacrylatmonomeren, alkoxylierten Polyalkoholacrylaten und Diallylidenpentaerythritmonomeren oder Gemischen davon, ausgewählt sein.

5 Zunächst müssen alle Kennwerte der in Frage kommenden photochromen Verbindungen in dem Material, das für den erfindungsgemäßen neutralgrauen Kunststoffgegenstand vorgesehen wird, gemessen werden. Je nach dem Verfahren, mit dem die photochrome Färbung durchgeführt werden soll, sind die Probekörper für die Kennwerte auf verschiedene Weisen herzustellen. Im Falle der Massefärbung, d.h. der Zugabe der photochromen Farbstoffe vor der Polymerisation, hat sich dabei folgendes Verfahren als besonders vorteilhaft erwiesen. Die Farbstoffe werden dem fertigen Gießharzansatz (Monomere, Initiator, evtl. Zusatzstoffe wie Antioxidantien, UV-Absorber) in einer Konzentration von 10 0,01 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 0,06 Gew.-%, zugegeben. Die Polymerisation dieser Probekörper erfolgt im gleichen Polymerisationsprogramm, das für den endgültigen Kunststoffgegenstand vorgesehen ist. Für die Bestimmung des Anregungsmaximums im UV bzw. kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich müssen die Farbstoffe in gleicher Weise in einem Gießharzansatz ohne Zusatzstoffe eingemischt werden. Im Falle der photochromen Färbung des Kunststoffgegenstandes mittels einer Beschichtung richtet sich die Konzentration 15 nach der Dicke der Beschichtung. Beispielsweise haben sich für 20 μm 2 Gew.-%, für 40 μm 1 Gew.-% als geeignet erwiesen. Das Produkt aus der Konzentration des Farbstoffs in der fertig ausgehärteten Schicht in % des Schichtgewichts und der Schichtdicke sollte vorzugsweise den Wert $4 \times 10^{-7} \text{ m}$ aufweisen. Ist für den Kunststoffgegenstand eine photochrome Oberflächenfärbung durch Thermodiffusion vorgesehen, so ist die Konzentration direkt nur mit enormem Aufwand zu bestimmen, z.B. durch quantitative Analyse oder durch 20 UV-Absorption von Konzentrationsreihen. Als ausreichend hat sich jedoch erwiesen, die Färbebedingungen (Temperaturprogramm) für einen Farbstoff, dessen Absorptionsmaximum im sichtbaren Spektralbereich bei etwa 550 nm liegt, so einzustellen, daß der Probekörper vor und nach Standardbelichtung eine Absorptionsdifferenz von 0,7 aufweist - bewertet in ΔOD nach V_λ , der spektralen Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges. Alle anderen Proben werden dann mit exakt denselben Färbeparametern mit den einzelnen anderen photo-

25 30

chromen Farbstoffen hergestellt.

Die Vermessung der Probekörper erfolgt, wie im experimentellen Teil von prEN 8980 beschrieben, in einer Kinetikbank. Das durch den Probekörper gehende Meßlicht sollte in schneller zeitlicher Folge nach Transmission und Farbort analysiert werden können, z.B. mittels eines Diodenarray-Spektrometers. Das Ergebnis dieser Messung ist der Farbort des Probekörpers vor der Belichtung und zu jedem beliebigen Zeitpunkt während der Belichtung und der Aufhellphase. Diese erfolgt in der Regel im Dunkeln. Je nach Anwendungsfall des Kunststoffgegenstandes kann dies jedoch auch unter Normlichtart A (Glühlampenlicht) oder unter abgeschwächter Belichtung (Schattenbedingung) durchgeführt werden. Es wird eine spektrale Analyse mindestens zum Zeitpunkt vor der Belichtung, zum Belichtungsende und zum Messende durchgeführt, d.h. es wird also ein Absorptionsspektrum im Bereich von etwa 350 bis 800 nm aufgezeichnet. Die Bedingungen für eine Simulation natürlicher Beleuchtung durch Sonnenlicht, wie Intensität und spektrale Verteilung des Anregungslichts, sind in prEN 8980 festgehalten, für Brillengläser hat sich eine Meßtemperatur von 23°C und eine Belichtungsintensität von 50 klux als zweckmäßig erwiesen. Auch andere Temperaturen oder Belichtungen sind jedoch möglich - entsprechend der späteren Hauptanwendung des Kunststoffgegenstandes. Wenn der photochrome Gegenstand in einem weiteren Temperaturbereich eingesetzt werden soll, so ist in der Regel auch die Temperaturabhängigkeit des photochromen Effekts von Bedeutung. In diesem Fall werden die Proben bei zwei Temperaturen gemessen, die den späteren Regelbereich zu mind. 80% einschließen. Bei Brillengläsern für europäische Märkte sind dies beispielsweise 10°C und 35°C. Ist die Ermüdung der photochromen Reaktion durch Alterung für den erfindungsgemäßen Gegenstand von Bedeutung, so werden die Proben nach einer künstlichen Alterung (z.B. 50 h im Suntest-gerät der Fa. Heraeus) nochmals vermessen.

Aus den spektralen Messungen werden dann folgende Daten entnommen: aus dem Spektrum im unbelichteten Zustand das längstwellige Anregungsmaximum im UV (UV_{max}) und aus dem letzten Spektrum zum Belichtungsende, das in der Regel dem voll aktivierten Zustand entspricht, das längstwellige Absorptions-

maximum im sichtbaren Spektralbereich (VIS_{max}). Die bei VIS_{max} gemessene Differenz in der optischer Dichte (ΔOD) hinsichtlich des vollaktivierten Zustands zum unbelichteten Zustand wird als L_{max} bezeichnet. Die Differenz nach 15 s Belichtung zum unbelichteten Zustand wird als L_e bezeichnet. Der Quotient von L_e durch L_{max} ist V_e . In der Aufhellung ist die Zeit Z_a , die der Probekörper benötigt, um in VIS_{max} aus dem voll eingedunkelten Zustand in der optischen Dichte um den Wert $L_{max}/2$ aufzuhellen, die entscheidende Kenngröße. Der Wert Z_a wird in Sekunden angegeben.

Wenn auch die Temperaturabhängigkeit benötigt wird, so liefert die absolute Differenz der L_{max} -Werte bei beiden Grenzwerten, dividiert durch den Mittelwert beider L_{max} -Werte, den entsprechenden Kennwert T_a . Dieser ist umso größer, je höher die Temperaturabhängigkeit der Probemuster ist. Der Quotient der L_{max} -Werte der Proben nach und vor Alterung wird als Alterungswert A bezeichnet.

Die photochromen Farbstoffe werden anschließend tabellarisch in einer ersten Spalte ihrem VIS_{max} -Wert nach fallend angeordnet. In einer zweiten Spalte werden die entsprechenden Z_a -Werte und in einer dritten Spalte die V_e -Werte eingetragen. Die UV_{max} -Werte werden in einer vierten Spalte aufgelistet. In einer fünften Spalte kann die Temperaturabhängigkeit T_a und in einer sechsten Spalte kann der Alterungswert A eingetragen werden.

Für einen erfindungsgemäßen neutralgrauen Gegenstand werden als Grundfarbstoff photochrome Farbstoffe eingesetzt, deren VIS_{max} -Wert oberhalb von 550 nm liegt, d.h. ein oder mehrere, im wesentlichen blaue Naphthopyran-Farbstoffe, wie nachstehend ausgeführt. Da das spektrale Hellempfinden des menschlichen Auges bei dieser Wellenlänge am größten ist und ihr Produkt mit der Normlichtart D 65 noch bei 620 nm dem bei 500 nm im wesentlichen entspricht, wird der subjektive Eindruck der photochromen Reaktion, d.h. Intensität der Eindunkelung, Geschwindigkeit der Eindunkelung und Aufhellung etc., vor allem von diesen Farbstoffen geprägt. Diese und die restlichen Farbstoffe werden deshalb in zwei Gruppen geteilt. Die Auswahl eines (oder mehrerer) photochromer Farbstoffe aus dieser Gruppe der langwelligen Farbstoffe bildet, wie nachstehend

angeführt, die Basis des erfindungsgemäßen neutralgrauen Kunststoffgegenstandes. Die Auswahl erfolgt je nach den Anforderungen bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit der Eindunkelung und Aufhellung, bezüglich der Temperaturabhängigkeit sowie der Alterungsbeständigkeit. Als besonders bevorzugt haben sich dabei VIS_{max} -Werte um 590 nm erwiesen. Wird nur ein photochromer Farbstoff aus der Gruppe oberhalb von 550 nm ausgewählt, so haben sich VIS_{max} Werte oberhalb von 620 nm und unterhalb von 570 nm als ungünstig herausgestellt. In beiden Fällen ist die Farbkorrektur erschwert, im zweiten Fall ist meist die Durchlässigkeit im roten Spektralbereich so hoch, daß bei extremer Eindunkelung, z.B. beim Skifahren, Farbverfäschungen auftreten. Werden zwei oder mehr Farbstoffe aus dieser Gruppe ausgewählt, so können die Mittelwerte ihrer Kennwerte (Z_a , V_e , T_a , A) wie die Kennwerte eines einzigen Farbstoffs behandelt werden, sofern ihre relativen Werte nicht mehr als 15 % voneinander abweichen. Andernfalls sind die weiteren zuzugebenden Farbstoffe für jeden einzelnen, entsprechend ausgewählten Grundfarbstoff auszuwählen, wie nachstehend angeführt.

Für einen erfindungsgemäßen neutralgrauen Kunststoffgegenstand sind - abweichend von den in US 5,753,146 gemachten Angaben - verschiedene Kriterien nicht gültig, andere dagegen in weit eingeschränkterem Rahmen. Vor allem sind nicht die absoluten, sondern die relativen Abweichungen der Farbstoffe untereinander von Bedeutung. L_{max} , die maximale Eindunkelungsleistung der Farbstoffe, hat dabei keine Bedeutung. Für die in US 5,753,146 ausgewählten Beispiele beträgt ΔL_{max} 0,01. Erfindungsgemäß können auch solche mit $\Delta L_{max} > 0,2$ (oder rel. 30%) ausgewählt werden. Aus der Auswahlliste gestrichen werden daher zuerst alle weiteren photochromen Farbstoffe, deren V_e - und Z_a -Werte um mehr als 30 % von denen des Referenzfarbstoffs, d.h. dem Grundfarbstoff, abweichen. Eine Abweichung von rel. bis zu 50%, wie in den Beispielen der US 5,753,146, verhindert die Einhaltung der grauen Farbe während der Eindunkelung und Aufhellung. Die absolute Größe spielt dagegen für die Einhaltung einer neutralgrauen Farbe keine Rolle.

Ist die Temperaturabhängigkeit von Bedeutung, werden aus den verbliebenen,

zur Verfügung stehenden photochromen Farbstoffen alle diejenigen gestrichen, deren T_a -Wert um mehr als 30 % von dem des Referenzfarbstoffs abweicht. Ist die Alterungsbeständigkeit von Bedeutung, werden aus den verbliebenen alle diejenigen gestrichen, deren A-Wert um mehr als 20 % von dem des Referenzfarbstoffs abweicht. Bei einem Einsatz des erfindungsgemäßen photochromen Gegenstandes unter stark wechselnden Belichtungsverhältnissen, insbesondere mit stark unterschiedlichen spektralen relativen Intensitäten im UV- und kurzwel-

5 ligen Bereich, wie beispielsweise bei Brillengläsern, ist auch der UV_{max} -Wert entscheidend. Das Verhältnis der Intensität der kurzwelligen Strahlung bei 360 nm und 390 nm (I_{360}/I_{390}) ist beispielsweise im Großstadtsmog viel kleiner als im Hochgebirge. Wenn die erfindungsgemäße neutralgraue Farbe nicht nur unter Normlicht, sondern auch unter diesen gegensätzlichen Bedingungen eingehalten werden soll, dürfen die UV_{max} -Werte um nicht mehr als 15 nm von dem des Referenzfarbstoffs abweichen.

15 Ausgehend von beispielsweise 100 photochromen Farbstoffen aus der Gruppe der Benzopyrane und höherer, davon abgeleiteter annellierter Ringsysteme, wie z.B. Naphthopyran-Farbstoffe, die einem Fachmann ohne weiteres zur Verfügung stehen, reduziert sich nach den vorhergehenden Kriterien - in Abhängigkeit von dem ausgewählten Referenzfarbstoff bzw. Grundfarbstoff - die Zahl der zur Herstellung des erfindungsgemäßen neutralfarbenen, grauen Kunststoffgegen-

20 stands weiteren zuzumischenden photochromen Farbstoffe regelmäßig auf weniger als ein Dutzend. Zur weiteren Eingrenzung der zur Erzielung eines erfindungsgemäßen photochromen Kunststoffgegenstandes notwendigen weiteren photochromen Farbstoffe wird dann das Absorptionsspektrum des Referenzfarbstoffs im voll aktivierten Zustand herangezogen. Physikalisch betrachtet hat ein ideal graues Glas eine über den ganzen sichtbaren Spektralbereich von 380 bis 780 nm hinweg konstante Absorption. Aufgrund der spektralen Hellempfind-

25 lichkeit des menschlichen Auges ist dies jedoch unter physiologischer Sicht nicht erforderlich. Die Bereiche unterhalb von 430 nm und vor allem oberhalb von 680 nm sind von untergeordneter Bedeutung. Zunächst werden die Wellenlängen bestimmt, in denen ein relatives Absorptionsminimum vorliegt. Dann werden aus der vorgenannt erstellten Tabelle die Farbstoffe mit entsprechenden VIS_{max} -

30

Werten ausgewählt, die geeignet sind, diese Absorptionslücke zu schließen. Ist nach den vorausgegangenen Einschränkungen die Auswahl zu klein, um einen exakt passenden Farbstoff zu finden, wird ein entsprechendes Farbstoffgemisch zum Ausfüllen einer solchen Absorptionslücke verwendet. Die einzusetzende Konzentration liegt in der Summe bei etwa 25 bis 40 Gew.-% des Referenzfarbstoffs. Für die meisten Anwendungen, z.B. für den Einsatz als Sonnenschutzgläser in Brillen, liegt die für eine ausreichende Eindunkelung notwendige Konzentration des Referenzfarbstoffs außerhalb des Geltungsbereichs des Lambert-Beer'schen Gesetzes.

Die für die vorliegende Erfindung verwendbaren photochromen Verbindungen gehören sämtlich der Klasse der Benzopyrane und höherer, davon abgeleiteter annellierter Ringsysteme, wie z.B. Naphthopyrane oder Fluorenopyrane, an. Für den oberen Wellenlängenbereich sind es vor allem in 2,2-Stellung aromatisch bzw. heteroaromatisch substituierte [2H]-Naphtho(1,2-b)-pyrane, für den unteren Wellenlängenbereich in 3,3 -Stellung entsprechend substituierte [3H]-Naphtho(2,1-b)-pyrane. Als langwellig absorbierende Farbstoffe, die als Referenzfarbstoff bzw. Grundfarbstoff fungieren ($\lambda_{\max} \geq 550 \text{ nm}$), können beispielsweise die in PCT-DE 98/02820 beschriebenen Naphthopyrane und die in PCT/EP 99/05258 beschriebenen Indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyranderivate und/oder Spiro-9-fluoreno[1,2-b]pyranderivate verwendet werden. Als bevorzugte Beispiele hierfür können

3,13-Diphenyl-3-(4-diphenylaminophenyl)-13-hydroxy-6-methoxy-indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyran,

13-(2,5-Dimethylphenyl)-3-(4-diphenylaminophenyl)-13-hydroxy-6-methoxy-3-phenyl-indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyran,

13-(2,5-Dimethylphenyl)-3-(4-diphenylaminophenyl)-13-hydroxy-3-phenyl-indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyran,

Spiro-9-fluoren-13'-[3-(4-dimethylaminophenyl)-6-methoxy-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran],

Spiro-9-fluoren-13'-[3-(4-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran],

Spiro-9-fluoren-13'-[3-(4-diphenylaminophenyl)-6-methoxy-3-phenyl-indeno[2,1-

f)naphtho[1,2-b]pyran],

Spiro-9-fluoren-13'-[3-(4-diphenylaminophenyl)-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho-
[1,2-b]pyran],

Spiro-9-fluoren-13'-{3-[4-(N-morpholinyl)phenyl]-6-methoxy-3-phenyl-indeno[2,1-
5 f]naphtho[1,2-b]pyran},

Spiro-9-fluoren-13'-{3-[4-(N-morpholinyl)phenyl]-3-phenyl-indeno[2,1-f]naphtho-
[1,2-b]pyran},

Spiro-9-fluoren-13'-{6-methoxy-3-phenyl-3-[4-(N-piperidinyll)phenyl]-indeno[2,1-
f]naphtho[1,2-b]pyran} und

10 Spiro-9-fluoren-13'-{3-phenyl-3-[4-(N-piperidinyll)phenyl]-indeno[2,1-f]naphtho-
[1,2-b]pyran} angeführt werden.

Als kürzerwellig absorbierende photochrome Farbstoffe, die mit dem Grundfarb-
stoff kombiniert werden können, sind beispielsweise

15 3-(4-Diphenylaminophenyl)-3-(2-fluorphenyl)-3H-naphtho[2,1-b]pyran,

3-(4-Dimethylaminophenyl)-3-(2-fluorphenyl)-3H-naphtho[2,1-b]pyran,

3-(2-Fluorphenyl)-3-[4-(N-morpholinyl)phenyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran,

3-(2-Fluorphenyl)-3-[4-(N-piperidinyll)phenyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran,

3-(4-Dimethylaminophenyl)-6-(N-morpholinyl)-3-phenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran,

20 6-(N-Morpholinyl)-3-[4-(N-morpholinyl)phenyl]-3-phenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran,

6-(N-Morpholinyl)-3-phenyl-3-[4-(N-piperidinyll)phenyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran

6-(N-Morpholinyl)-3-phenyl-3-[4-(N-pyrrolidinyll)phenyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran,

3-Phenyl-3-(2-fluorphenyl)-3H-naphtho[2,1-b]pyran,

6-(N-Morpholinyl)-3,3-diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran

25 und

6-(N-Morpholinyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyran

geeignet.

Jedoch können auch die in US 5,753,146 und EP-A-0 562 915 beschriebenen
30 Pyrane verwendet werden. Dabei ist es für einen auf diesem Fachgebiet tätigen
Durchschnittsfachmann geläufig, geringe Mengen an photochromen Farbstoffen
anderer Klassen, beispielsweise Oxazine oder Fulgide, wie z.B. die in US
5,753,146 beschriebenen Oxazine, zuzugeben bzw. beizumischen, ohne den

Kern der vorliegenden Erfindung zu verlassen. Weitere einsetzbare Oxazine ($\lambda_{\max} \geq 600$ nm) werden von der Fa. HCH James Robinson vertrieben. Für Zwecke, bei denen keine Langzeitdauerbelastung auftritt oder dies nur eine untergeordnete Rolle spielt, können geringe Mengen an Fulgiden beigemischt werden, die beispielsweise von der Fa. Tokuyama angeboten werden, wobei deren λ_{\max} -Wert 570 nm überschreiten sollte.

Während die im Stand der Technik zur Bereitstellung eines grauen Kunststoffglases beschriebenen Angaben bzw. Maßnahmen ungenügend bzw. gar irreführend waren, führt die vorgenannt beschriebene Vorgehensweise zu dem erfindungsgemäßen Gegenstand, einem tatsächlich neutralfarbenen grauen photochromen Kunststoffgegenstand, der sowohl während der Eindunkelung als auch während der Aufhellung nahezu völlig farbneutral bzw. grau bleibt. Etwaige geringfügige Korrekturen liegen dabei im Fachwissen eines Durchschnittsfachmanns.

"Neutralfarbener grauer photochromer Kunststoffgegenstand"

5

Ansprüche

- 10 1. Neutralfarbener grauer photochromer Kunststoffgegenstand, der darin
eingebraucht mindestens zwei unterschiedliche photochrome Farbzentren
aus der Klasse der Benzopyrane und höherer, davon abgeleiteter annellierter
Ringsysteme umfaßt, wobei der Gegenstand während einer 15-minütigen
15 Belichtung mit 50 klux bei 23°C gemäß prEN 8980 und einer 15-minütigen
Aufhellung im Dunkeln nur Farborte durchläuft, deren Buntheit $C^* < 8$ ist.
2. Kunststoffgegenstand nach Anspruch 1, wobei die Buntheit der Farborte
 $C^* < 5$ ist.
- 20 3. Kunststoffgegenstand nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Farbort des
Gegenstands nach einer 15-minütigen Belichtung mit 50 klux bei 23°C
gemäß prEN 8980 einen C^* -Wert < 5 aufweist.
- 25 4. Kunststoffgegenstand nach Anspruch 3, wobei der Farbort einen C^* -Wert
 < 3 aufweist.
5. Kunststoffgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei dessen
spektrale Transmission im Bereich von 400 bis 650 nm im eingedunkelten
Zustand nach 15-minütiger Belichtung mit 50 klux bei 23°C gemäß prEN
30 8980 unter 25% liegt.
6. Kunststoffgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei dessen
spektrale Transmission bei 700 nm im eingedunkelten Zustand nach 15-
minütiger Belichtung mit 50 klux bei 23°C gemäß prEN 8980 unter 50%
35 liegt.

7. Kunststoffgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei dessen spektrale Transmission nach V_λ im desaktivierten Zustand bei 2 mm Materialstärke ohne Entspiegelung über 80% liegt.
- 5 8. Kunststoffgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 7, der ein Brillenglas ist.

Fig. 1

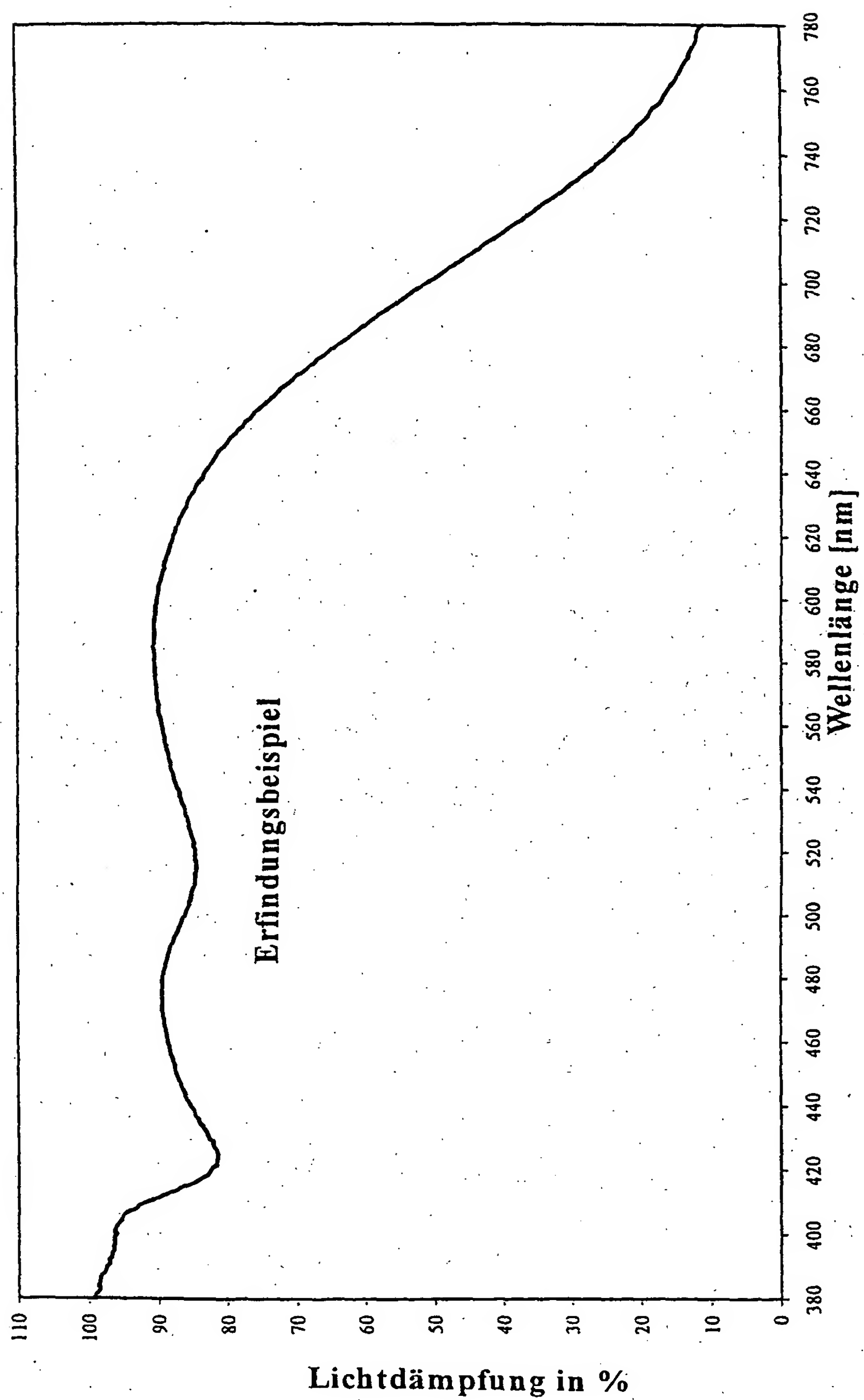
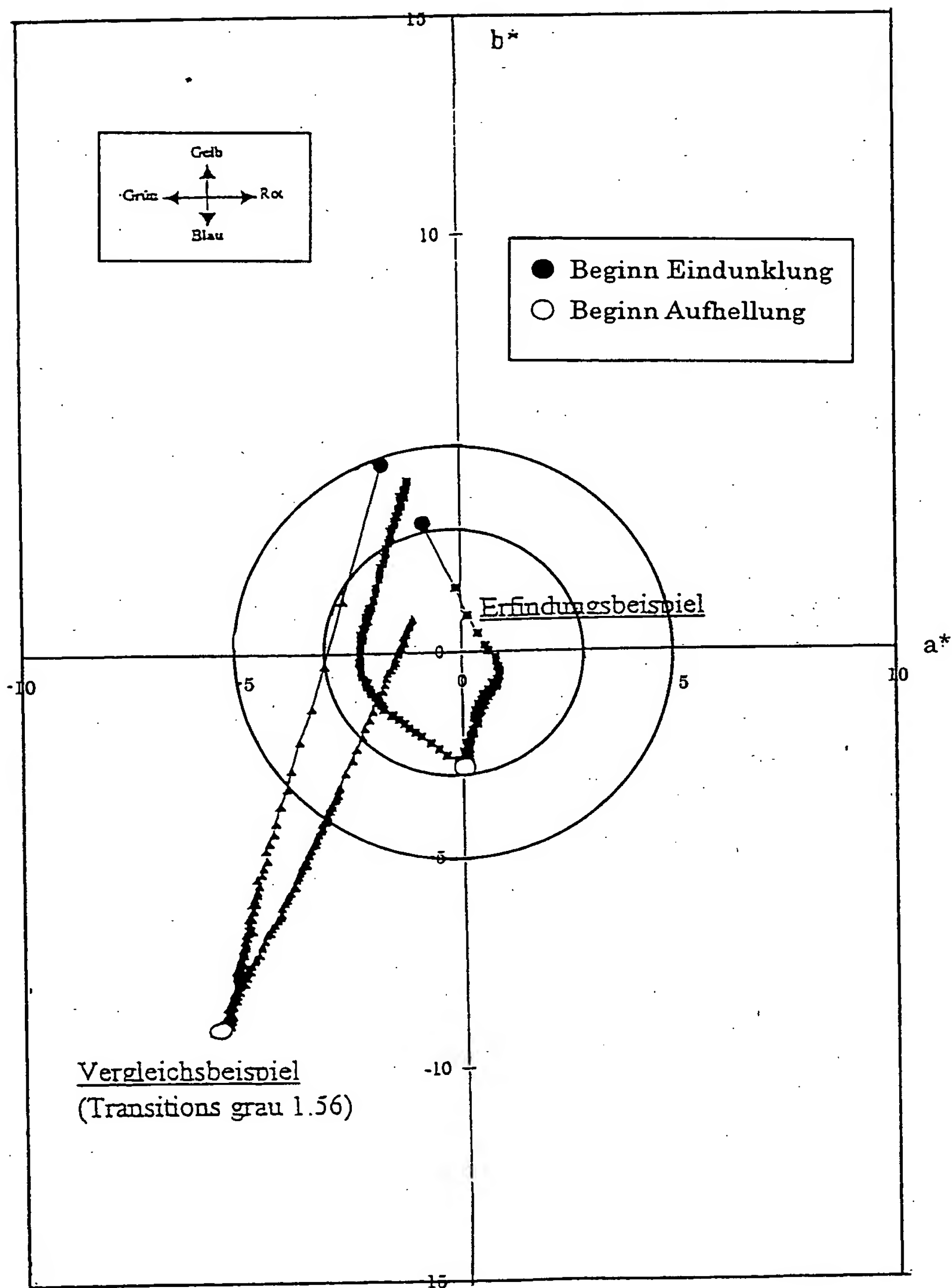


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/08791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G02B5/23 G02B1/04 C09K9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G02B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 37254 A (PPG INDUSTRIES INC) 9 October 1997 (1997-10-09) cited in the application claims 1-34 page 9, line 11 -page 13, line 27 ---	1
A	WO 95 00866 A (PPG INDUSTRIES INC) 5 January 1995 (1995-01-05) claim 1 page 10, line 30 -page 12, line 32 ---	1
A	WO 95 00867 A (PPG INDUSTRIES INC) 5 January 1995 (1995-01-05) claim 1 page 15, line 22 -page 17, line 28 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2000

Date of mailing of the international search report

14/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08791

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 95 00519 A (RODENSTOCK OPTIK G.; MELZIG MANFRED (DE); ZINNER HERBERT (DE)) 5 January 1995 (1995-01-05) claims 1-4 page 2, paragraph 3 -page 3, paragraph 3 ---</p>	1
A	<p>EP 0 250 193 A (PLESSEY CO PLC) 23 December 1987 (1987-12-23) claims 1-19 page 4, paragraph 1 ---</p>	1
A	<p>WO 95 04086 A (EFFER ERHARD ; MELZIG MANFRED (DE); ZINNER HERBERT (DE); RODENSTOCK) 9 February 1995 (1995-02-09) claims 1,2 page 7, paragraph 5 -page 8, paragraph 1 -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9737254 A	09-10-1997	US 5753146 A AU 700102 B AU 2543997 A CA 2248117 A CN 1216113 A EP 0890119 A ZA 9702723 A	19-05-1998 24-12-1998 22-10-1997 09-10-1997 05-05-1999 13-01-1999 28-09-1998
WO 9500866 A	05-01-1995	US 5384077 A AU 672126 B AU 7173294 A BR 9407267 A CA 2164949 A CN 1125985 A EP 0704067 A JP 2839716 B JP 8512031 T SG 50593 A US 5458815 A US 5552090 A	24-01-1995 19-09-1996 17-01-1995 01-10-1996 05-01-1995 03-07-1996 03-04-1996 16-12-1998 17-12-1996 20-07-1998 17-10-1995 03-09-1996
WO 9500867 A	05-01-1995	US 5466398 A AU 675727 B AU 7207694 A BR 9407266 A EP 0710367 A JP 2941061 B JP 9505271 T SG 50592 A US 5637262 A US 5578252 A	14-11-1995 13-02-1997 17-01-1995 01-10-1996 08-05-1996 25-08-1999 27-05-1997 20-07-1998 10-06-1997 26-11-1996
WO 9500519 A	05-01-1995	EP 0706526 A JP 8511778 T	17-04-1996 10-12-1996
EP 0250193 A	23-12-1987	AT 96436 T AU 598273 B AU 7441687 A BR 8703053 A CA 1306643 A DE 3787932 D DE 3787932 T GB 2193005 A IN 170758 A JP 63047721 A US 4818096 A ZA 8704317 A	15-11-1993 21-06-1990 24-12-1987 08-03-1988 25-08-1992 02-12-1993 24-02-1994 27-01-1988 16-05-1992 29-02-1988 04-04-1989 17-12-1987
WO 9504086 A	09-02-1995	DE 4325154 C DE 59404424 D EP 0662978 A ES 2110253 T JP 8502550 T	29-09-1994 27-11-1997 19-07-1995 01-02-1998 19-03-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08791

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G02B5/23 G02B1/04 C09K9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G02B C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 37254 A (PPG INDUSTRIES INC) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-34 Seite 9, Zeile 11 -Seite 13, Zeile 27 ---	1
A	WO 95 00866 A (PPG INDUSTRIES INC) 5. Januar 1995 (1995-01-05) Anspruch 1 Seite 10, Zeile 30 -Seite 12, Zeile 32 ---	1
A	WO 95 00867 A (PPG INDUSTRIES INC) 5. Januar 1995 (1995-01-05) Anspruch 1 Seite 15, Zeile 22 -Seite 17, Zeile 28 ---	1
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08791

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 95 00519 A (RODENSTOCK OPTIK G :MELZIG MANFRED (DE); ZINNER HERBERT (DE)); 5. Januar 1995 (1995-01-05) Ansprüche 1-4 Seite 2, Absatz 3 -Seite 3, Absatz 3 ---	1
A	EP 0 250 193 A (PLESSEY CO PLC) 23. Dezember 1987 (1987-12-23) Ansprüche 1-19 Seite 4, Absatz 1 ---	1
A	WO 95 04086 A (EFFER ERHARD :MELZIG MANFRED (DE); ZINNER HERBERT (DE); RODENSTOCK) 9. Februar 1995 (1995-02-09) Ansprüche 1,2 Seite 7, Absatz 5 -Seite 8, Absatz 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08791

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9737254 A	09-10-1997	US 5753146 A AU 700102 B AU 2543997 A CA 2248117 A CN 1216113 A EP 0890119 A ZA 9702723 A	19-05-1998 24-12-1998 22-10-1997 09-10-1997 05-05-1999 13-01-1999 28-09-1998
WO 9500866 A	05-01-1995	US 5384077 A AU 672126 B AU 7173294 A BR 9407267 A CA 2164949 A CN 1125985 A EP 0704067 A JP 2839716 B JP 8512031 T SG 50593 A US 5458815 A US 5552090 A	24-01-1995 19-09-1996 17-01-1995 01-10-1996 05-01-1995 03-07-1996 03-04-1996 16-12-1998 17-12-1996 20-07-1998 17-10-1995 03-09-1996
WO 9500867 A	05-01-1995	US 5466398 A AU 675727 B AU 7207694 A BR 9407266 A EP 0710367 A JP 2941061 B JP 9505271 T SG 50592 A US 5637262 A US 5578252 A	14-11-1995 13-02-1997 17-01-1995 01-10-1996 08-05-1996 25-08-1999 27-05-1997 20-07-1998 10-06-1997 26-11-1996
WO 9500519 A	05-01-1995	EP 0706526 A JP 8511778 T	17-04-1996 10-12-1996
EP 0250193 A	23-12-1987	AT 96436 T AU 598273 B AU 7441687 A BR 8703053 A CA 1306643 A DE 3787932 D DE 3787932 T GB 2193005 A IN 170758 A JP 63047721 A US 4818096 A ZA 8704317 A	15-11-1993 21-06-1990 24-12-1987 08-03-1988 25-08-1992 02-12-1993 24-02-1994 27-01-1988 16-05-1992 29-02-1988 04-04-1989 17-12-1987
WO 9504086 A	09-02-1995	DE 4325154 C DE 59404424 D EP 0662978 A ES 2110253 T JP 8502550 T	29-09-1994 27-11-1997 19-07-1995 01-02-1998 19-03-1996

